

Processes for the treatment of lignin for obtaining aldehyde and/or phenolic acids

Patent Number: DE3822628
Publication date: 1989-01-19
Inventor(s): ABDENNADHER MOHAMED NACEUR (TN); BORREDON MARIE ELIZABETH (FR); DELMAS MICHEL (FR); EDEL EUGEN (DE); GASET ANTOINE (FR); THIEL REINHARDT DR (DE)
Applicant(s): ORGANOCELL GES FUER ZELLSTOFF (DE)
Requested Patent: FR2617845
Application Number: DE19883822628 19880705
Priority Number(s): FR19870010324 19870709
IPC Classification: C07C27/00 ; C07C47/58 ; C07C65/21 ; C07C19/08
EC Classification: C08H5/02, C07C45/40, C07C51/34
Equivalents:

Abstract

The invention relates to a process for the treatment of lignin with ozone for the selective preparation of aldehydes and/or phenolic acid. This process consists in bringing the lignin into contact with ozone using a liquid solvent bath based on 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane; the formation of aldehydes and/or phenolic acids is observed without noticeable decomposition into small molecules; these components are isolated from the solvent and the solid residual lignin mainly by filtration and distillation. The yield is improved by using a liquid solvent bath in which alcohol and 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane are mixed in a very small ratio. The process can be applied in particular to lignin which is derived from vegetable material containing fibre, such as, for example, wood, bagasses, straw; these plant fibres are exploited and give a high-grade product.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BA

BA

#5

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
à utiliser que pour les
commandes de reproduction

2 617 845

21 N° d'enregistrement national : 87 10324

51 Int Cl⁴ : C 07 G 1/00; C 07 C 45/40, 51/34.

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 9 juillet 1987.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 2 du 13 janvier 1989.

60 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

71 Demandeur(s) : ORGANOCELL. Gesellschaft für Zell-
stoff- und Umwelttechnik mbH. — DE.

72 Inventeur(s) : Mohamed Naceur Abdennadher; Man-
Elizabeth Borredon; Michel Delmas; Eugène Edel; An-
toine Gaset; Reinhardt Thiel.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : Cabinet Barre, Gatti et Leforgue.

54 Procédé de traitement de lignines en vue de l'obtention d'aldéhydes et/ou d'acides phénoliques.

57 L'invention concerne un procédé de traitement de lignines par ozonation en vue de l'obtention sélective d'aldéhydes et/ou d'acides phénoliques. Ce procédé consiste à mettre les lignines en contact avec l'ozone dans un bain de solvant liquide à base de trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane; on constate la formation d'aldéhydes et/ou acides phénoliques sans dégradation notable en petites molécules, ces composés étant isolés du solvant et des lignines solides résiduelles en particulier par filtration et distillation. Le rendement est amélioré lorsque l'on utilise un bain de solvant liquide dans lequel de l'alcool est mélangé en proportion minoritaire au trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane. Le procédé de l'invention peut en particulier être appliqué sur des lignines extraites de matières végétales à fibres papetières, telles que bois, bagasses, pailles... afin de valoriser celles-ci en fournissant un produit à forte valeur ajoutée.

2 617 845 - A1

PROCEDE DE TRAITEMENT DE LIGNINES EN VUE DE L'OBTENTION
D'ALDEHYDES ET/OU D'ACIDES PHENOLIQUES

5 L'invention concerne un procédé de traitement
de lignines en vue de l'obtention d'aldéhydes et/ou d'acides
phénoliques.

On sait que les lignines constituent un sous-
produit à tonnage très élevé des industries papetières et que,
10 dans la plupart des cas, elles sont purement et simplement
rejetées ou passées en chaudière.

De très nombreuses recherches ont été menées
pour tenter de valoriser ces sous-produits très riches en
carbone. A l'heure actuelle, à la connaissance des inventeurs,
15 peu de procédés sont disponibles et développés à l'échelle
industrielle, la majorité de ces sous-produits n'étant pas
valorisée autrement que par voie thermique.

Certains procédés d'oxydation,
essentiellement au moyen d'oxyde cuivrique ou de nitrobenzène,
20 sont toutefois utilisés par certains industriels pour produire
de la vanilline à partir de lignines de type guaïcyl. Mais ces
traitements sont onéreux essentiellement en raison de la
consommation et du prix de revient des agents oxydants et leur
marge de rentabilité reste dans le meilleur des cas des plus
25 limitée. On pourra se reporter par exemple à l'ouvrage de
référence suivant concernant ces procédés d'oxydation : K.V.
Sarkanen ; C.H. Ludwig, Lignins : occurrence, formations,
structure and reactions, Wiley Interscience édition, 1971.

En outre, d'autres publications ont évoqué la
30 possibilité d'effectuer une ozonation des lignines en milieu
aqueux conduisant à une dégradation en petites molécules des
matières végétales. Certaines de ces publications se proposent
d'étudier les cinétiques de dégradation pour mieux comprendre
les phénomènes en cause (R.A.D. Mbachu, R. St John Manley,
35 Journal of Polymer Science 1981, 19, p. 2053-2089). D'autres
proposent d'appliquer le procédé d'ozonation pour structurer
et détruire les lignines afin de faciliter ensuite l'attaque
des matières végétales par voie biologique ("J.J. BONO,
G. GAS, A. OUDERNI, R.S. BES, J.C. MORA et A.M. BOUDET, Syn.
40 Ozone et Biologie, Revue Avril 1984 IOA Ed."). Dans toutes ces

publications, 1 procédé concerné consiste en une mise en contact des lignines avec l'ozone en milieu aqueux et conduit à des molécules très oxydées de bas poids moléculaire (acide oxalique, gaz carbonique...) qui ne présentent aucune valeur spécifique. Un tel procédé ne peut donc être appliqué pour valoriser les lignines et en extraire des produits commercialisables.

Par ailleurs, les aldéhydes phénoliques et acides phénoliques sont des produits très recherchés dans différents secteurs des industries chimiques, pharmaceutiques et agro-alimentaires notamment pour aromatiser ou servir de base aux principes actifs des médicaments. Actuellement, ces composés sont essentiellement fabriqués, soit par synthèses par mise en oeuvre de réactions diverses à partir d'intermédiaires de chimie de base (hydroxyméthylation, chloration...), soit pour une très faible fraction concernant essentiellement la vanilline, par oxydation des lignines au moyen d'agents oxydants (oxyde cuivrique, nitrobenzène) comme évoqué plus haut.

La présente invention se propose de fournir un nouveau procédé de traitement des lignines par ozonation, conduisant de façon sélective à des aldéhydes et/ou des acides phénoliques.

Un objectif de l'invention est ainsi de fournir un procédé de valorisation des lignines, bénéficiant d'une très bonne rentabilité et conduisant aux composés ci-dessus indiqués en l'absence de dégradation notable.

Le procédé de l'invention peut en particulier être appliqué sur des lignines extraites de matières végétales à fibres papetières telles que bois, bagasses, pailles... afin de fournir un produit à forte valeur ajoutée, à savoir des aldéhydes phénoliques et/ou acides phénoliques, et également un sous-produit lui-même valorisable, à savoir des lignines résiduelles sous une forme dite activée, se prêtant par leur réactivité accrue à une utilisation directe dans certaines applications.

A cet effet, le procédé conforme à l'invention pour traiter des lignines par ozonation et obtenir de façon sélective des aldéhydes phénoliques et/ou acides

phénoliques est caractérisé en ce que :

- les lignines sont mises en contact avec l'ozone dans un bain de solvant liquide à base de trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane,
- les aldéhydes et/ou acides phénoliques formés sont ensuite isolés du solvant et des lignines solides résiduelles.

On constate de façon inattendue que la substitution du milieu trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane au milieu aqueux change totalement la nature des réactions développées par l'ozone avec la lignine et conduit à des composés non dégradés à poids moléculaires élevés, à savoir des aldéhydes phénoliques et/ou des acides phénoliques. De plus, le procédé permet de recueillir une partie des lignines de départ qui n'ont pas réagi : celles-ci se trouvent sous une forme notablement plus réactive comme l'ont montré différents tests de fonctionnalisation (lignines dites activées).

Ainsi, le procédé de l'invention permet de valoriser les lignines extraites des matières végétales, notamment dans les industries papetières, en fournissant des composés à fortes valeurs spécifiques et des matières résiduelles elles-mêmes valorisables.

De préférence, les lignines sont immergées sous forme de poudre dans le bain de trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane, l'ozone étant dissous à saturation dans ledit bain, en particulier par bullage, le bullage se poursuivant après saturation pendant tout le traitement. On obtient ainsi un contact intime des différents constituants hétérogènes du bain.

Les expérimentations ont permis de mettre en évidence les conditions optimales de mise en oeuvre, pour obtenir un bon rendement et réduire les dégradations :

- débit d'ozone (diffusé dans le bain généralement dans un gaz vecteur) compris entre 10 et 30 milligrammes d'ozone par minute et par litre de solvant,
- quantité de lignines initiale sensiblement comprise entre 15 et 100 g par litre de solvant,
- durée du contact lignines/ozone/bain approximativement comprise entre 1 et 3 heures.

D'une façon générale, on a pu constater qu'un excédent d'ozone par rapport aux lignines risque de conduire à des dégradations de celles-ci en petites molécules (acide oxalique...) avec baisse du rendement et pollution du milieu réactionnel, cependant qu'un déficit d'ozone ralentit l'avancement de la réaction. Il est à noter que les acides phénoliques sont obtenus à un deuxième stade de réaction par oxydation des aldéhydes formés à un premier stade de celle-ci : on pourra ajuster la proportion relative de ces composés en jouant sur un ou plusieurs des paramètres dans les plages sus-évoquées (durée, débit d'ozone, quantités de lignines immergées).

Par ailleurs, selon un mode de mise en oeuvre préférentiel conduisant à un accroissement notable des rendements en aldéhydes et/ou acides phénoliques, l'on utilise un bain de solvant liquide dans lequel de l'alcool est mélangé au trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane, en particulier de l'éthanol ou du méthanol. L'on utilisera avantageusement un bain contenant en poids entre 10 % et 25 % d'alcool mélangé au trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane.

L'augmentation de rendement en composés recherchés semble en particulier s'expliquer par une solubilisation de ces composés dans l'alcool au fur et à mesure de leur formation, s'accompagnant d'un déplacement de l'équilibre des réactions dans un sens favorable. Il semble aussi que l'alcool assure une solubilisation d'une faible partie des lignines, qui contribue à l'amélioration du rendement.

Les aldéhydes et/ou acides phénoliques sont séparés des matières résiduelles solides (lignines activées) par filtration du milieu ; le trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane peut ensuite être aisément séparé de la phase liquide par distillation en raison de son faible point d'ébullition (47/48° C). On obtient alors une solution alcoolique de laquelle les composés recherchés peuvent aisément être extraits par tout moyen, et notamment par distillation après purification. Cette purification peut être menée, de façon classique, par percolation à travers un lit de résine basique forte en vue de fixer les aldéhydes et/ou acides phénoliques

sur ladite résine. La désorption est ensuite obtenue par percolation à travers la résine d'une solution acidifiée eau/alcool (cette solution étant en sortie soumise à l'extraction sus-évoquée pour isoler les aldéhydes et/ou acides phénoliques). L'acidification de la solution de désorption est ajustée pour éluer les composés fixés et régénérer la résine.

Par ailleurs, les lignines solides résiduelles, séparées du milieu par filtration, sont de préférence lavées à l'eau en vue de leur valorisation. La réactivité de ces lignines permet de les fonctionnaliser pour une utilisation dans différents secteurs techniques : agents tannants, agents dispersants, supports de principes actifs, matériaux d'enrobage de semence, matière première pour la préparation de polymères...

Le procédé de traitement de l'invention est applicable aux différentes natures de lignines existantes et permet l'obtention sélective des aldéhydes et/ou acides phénoliques correspondants, en particulier :

- lignines de type parahydroxybenzaldéhyde issues en particulier de plantes annuelles (herbacées...), conduisant au parahydrobenzaldéhyde et/ou à l'acide parahydroxybenzoïque,
- lignines de type guaïcyl, issues en particulier des bois de résineux, conduisant à la vanilline et/ou à l'acide vanillique,
- lignines de type syringyl, issues en particulier de bois dur de feuillus, conduisant au syringaldéhyde et/ou à l'acide syringique,
- mélange de ces lignines, conduisant à des mélanges d'aldéhydes et/ou d'acides phénoliques correspondants.

L'invention est illustrée ci-après par des exemples de mise en oeuvre qui ont été conduits en laboratoire dans une installation d'ozonation telle que schématisée à la figure 1 des dessins ; sur ces dessins la figure 2 fournit une courbe obtenue à l'exemple 1, donnant l'évolution de la concentration en ozone à la sortie du réacteur d'ozonation.

Le procédé est mis en oeuvre dans un réacteur

fermé 1, équipé d'une entrée 2 de gaz chargé d'ozone, avec distribution sous forme de petites bulles par un diffuseur 10, et d'une sortie 3 de gaz résiduel dotée d'un condenseur 4.

5 Dans les exemples, le gaz utilisé était de l'oxygène provenant d'une bouteille 5 et passant dans un générateur d'ozone 6 du type classique (réacteur à plasma froid).

La sortie 3 est connectée à un analyseur d'ozone 7 de type classique (analyseur à solution d'iodure de potassium). Une dérivation dotée d'une vanne 8 permet, avant
10 le traitement, d'envoyer le gaz d'entrée vers l'analyseur 7 en vue d'une analyse de sa composition.

Le réacteur 1 contient un bain de trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane mélangé dans certains exemples à
15 de l'éthanol. Ce bain est agité au moyen d'un agitateur 9. Le réacteur est doté de sorties d'échantillon et d'évacuation.

Exemple 1

Dans cet exemple, les lignines utilisées sont
20 produites à partir de bois résineux (bois de pin) par mise en oeuvre du procédé connu dans l'industrie papetière sous le nom de "Organocell", qui permet de séparer sans dégradation la cellulose, les hémicelluloses et les lignines de ces bois. La masse moléculaire moyenne de ces lignines est de l'ordre de
25 990 ; elles sont essentiellement de type guaiacyl. Leur analyse élémentaire a fourni les résultats suivants (pourcentages pondéraux) :

- 61,7 % de carbone,
- 5,6 % d'hydrogène,
- 30 - 30 % d'oxygène.

Ces lignines se présentent sous la forme d'une fine poudre marron.

On dispose 30 g de lignines dans le réacteur 1 avec un litre de trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2
35 éthane pur.

Le débit de gaz vecteur (oxygène) est ajusté à 1 litre par minute. La tension d'entrée du générateur d'ozone 5 est réglée de façon à délivrer un débit d'ozone égal à 20 milligrammes d'ozone par litre d'oxygène, soit
40 20 milligrammes d'ozone par minute et par litre de solvant.

On mesure la concentration du gaz à la sortie du réacteur 1 et l'on porte cette concentration en ordonnée. On obtient la courbe de la figure 1.

5 La saturation du bain (rupture de pente C) est obtenue très rapidement (5 mn environ).

On observe ensuite un palier P ou une portion à très faible croissance, au cours de laquelle l'on peut considérer que la consommation d'ozone dans le réacteur est
10 sensiblement constante : on a atteint le régime stable de transformation des lignines en vanillines et acides vanilliques. L'on peut estimer que ce régime se poursuit en l'exemple pendant 1,2 heures (jusqu'au point R).

La croissance de la courbe s'accélère ensuite
15 montrant une décroissance de la consommation d'ozone, donc une réactivité décroissante (zone Z de la courbe) : les analyses ont montré que cette zone correspondait à une oxydation de la vanilline formée en acide vanillique. Le traitement sera donc prolongé ou non au-delà du point R en fonction des composés
20 désirés.

Au-delà de 3 heures, les analyses mettent en évidence une dégradation croissante de la vanilline, de l'acide vanillique et de la lignine résiduelle en petites molécules oxydées avec dégagement de CO₂. Le procédé sera donc
25 arrêté avant l'apparition de cette dégradation.

Après cette première série d'essais, on effectue un nouveau traitement dans les mêmes conditions que le précédent, avec une durée de contact de 2,5 heures.

Le réacteur d'ozonation 1 est alors vidé et
30 l'on effectue une filtration physique du milieu sur fritté. On récupère, d'une part, une matière résiduelle solide qui est analysée, d'autre part, une phase liquide.

Cette dernière est soumise à une distillation par chauffage à ébullition jusqu'à évaporation complète du
35 solvant qui est récupéré au travers d'un réfrigérant.

A l'issue de cette distillation, le reliquat est constitué par un liquide visqueux qui est solubilisé dans 0,1 litre d'éthanol en vue d'une purification. Celle-ci est réalisée sur résine échangeuse d'ions anionique basique forte
40 du type "LEWATIT M 504" sous la forme chlorure. Le lit de

résine contient environ 200 g de résine et la percolation s'effectue à faible débit pendant 2 heures.

Les composés fixés sur ladite résine sont
5 ensuite désorbés en amenant une solution aqueuse d'éthanol acidifiée au moyen d'acide chlorhydrique à percoler à faible débit à travers la résine chargée (proportion pondérale d'éthanol : 90 % ; pH = 2).

La solution recueillie est alors analysée par
10 chromatographie liquide haute performance. Elle contient (en solution dans le milieu alcoolique) :

- 0,5 % en poids de vanilline par rapport à la lignine introduite,

- 0,2 % en poids d'acide vanillique par
15 rapport à la lignine introduite.

Le poids total de ces composés récupérés correspond à environ 0,7 % des lignines de départ.

Par ailleurs, les matières solides résiduelles récupérées sont lavées à l'eau et analysées d'une
20 part, par analyses élémentaires, d'autre part, par spectroscopie infrarouge. On constate que ces matières sont constituées par des lignines non sensiblement dégradées, contenant (en poids) :

- 61,5 % de carbone,
25 - 5,8 % d'hydrogène,
- 30,9 % d'oxygène.

On récupère environ 70 % en poids des matières de départ.

Des tests de fonctionnalisation (réactions de
30 formylation, chloration, alkylation...) montrent que ces lignines ont une réactivité notablement supérieure à celle des lignines initiales non soumises au traitement. Un stockage pendant des durées de quelques semaines et un renouvellement de ces tests montrent que les lignines activées obtenues
35 conservent sensiblement leur réactivité accrue.

Exemple 2

Le traitement est effectué de façon similaire à celui de l'exemple 1 dans les conditions suivantes :

40 - lignines de départ : identiques,

- poids de lignines traitées : identiques,
- débit de gaz vecteur et d'ozone : identiques,
- 5 - bain constitué d'un mélange de trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane et d'éthanol, contenant en poids 10 % d'éthanol,
- volume du bain : identique,
- durée de traitement : 1,5 heures.
- 10 A l'issue du traitement, on constate que le rendement en vanilline et en acide vanillique est amélioré. On recueille environ 2,7 % (en poids) des lignines de départ. Cette amélioration peut s'expliquer par une solubilisation dans l'éthanol de la vanilline et de l'acide vanillique au fur
- 15 et à mesure de leur formation, qui déplace l'équilibre de la réaction dans un sens favorable. De plus, il semble qu'une fraction plus importante des lignines de départ soit solubilisée dans le bain, ce qui favorise la réaction.
- 20 Les matières résiduelles solides récupérées correspondent à 60 % environ (en poids) des lignines de départ, la composition de ces lignines activées étant sensiblement identiques à celles de l'exemple 1.

Exemple 3

- 25 Cet exemple est mené dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 2, en modifiant simplement les quantités de lignines de départ immergées dans le réacteur : 15 g, 30 g, 50 g et 100 g.
- 30 Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus (avec rappel du résultat de l'exemple 2) :

10

5	Quantité de lignines par litre de bain	10 Pourcentage (en poids) par rapport aux lignines introduites		Pourcentage (en poids) de lignines activées récupérées par rapport aux lignines introduites
		vanilline	acide vanillique	
	15 g	2,0	0,2	64 %
	30 g	2,1	0,2	68 %
	50 g	1,5	0,1	80 %
10	100 g	1,4	0,1	86 %

15 Dans la plage 15 g/100 g de lignines de départ par litre, le traitement donne des résultats satisfaisants, l'optimum se trouvant vers 30 g/l. Au-dessous de 15 g par litre, la dilution est trop élevée et entraîne une diminution du rendement. Au-dessus de 100 g par litre, les lignines sont en quantité trop importante pour être immergée de façon homogène et subir une ozonation satisfaisante.

Exemple 4

20 Cet exemple a été mené dans les mêmes conditions que l'exemple 2, en modifiant les proportions en éthanol du solvant entre 10 % et 25 %. Les résultats obtenus sont les suivants :

11

Proportion en éthanol (en poids)	Pourcentage (en poids) par rapport aux lignines introduites		Pourcentage (en poids) de lignines activées récupérées par rapport aux lignines introduites
	vanilline	acide vanillique	
10 %	2,1	0,2	68.
15 %	4,1	0,1	65
25 %	3,8	0,2	52

- 10 L'optimum se situe vers la valeur de 15 %.
 Au-dessous de 10 %, l'effet de solubilisation est trop faible
 pour améliorer considérablement le rendement ; au-dessus de
 25 %, on observe une chute de rendement en vanilline, due à
 une dégradation croissante de ce composé ou à une oxydation de
 15 la vanilline en acide vanillique.

Exemple 5

- Cet exemple a été mené dans les mêmes
 conditions que l'exemple 2, en modifiant le débit d'ozone
 20 envoyé dans le bain par minute et par litre de bain. Les
 résultats obtenus sont les suivants :

Débit d'ozone en milligram- mes d'ozone par minute et litre de solvant	Pourcentage (en poids) par rapport aux lignines introduites		Pourcentage (en poids) de lignines activées récupérées par rapport aux lignines introduites
	vanilline	acide vanillique	
20	2,1	0,2	68
25	3,2	0,3	63
30	2,0	0,3	62

Au-dessous de 10 milligrammes, les durées de traitement pour obtenir des rendements acceptables deviennent importantes. Au-dessus de 30 milligrammes, l'on constate un pourcentage notable de composés dégradés.

Exemple 6

Le traitement est effectué de façon similaire à celui de l'exemple 1 dans les conditions suivantes :

- lignines de départ : identiques,
- poids de lignines traitées : 15 g,
- débit d'ozone : 22,5 mg/l,
- bain constitué d'un mélange de trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane et d'éthanol contenant en poids 20 % d'éthanol.

Ces conditions sont intéressantes puisqu'elles permettent d'obtenir un rendement en acide vanillique de 1 % et en vanilline de 4,3 %, ce qui amène à plus de 5 % le rendement total en composés obtenus à partir des lignines introduites, et une récupération de plus de 60 % de lignines réactives.

Durée de la réaction (heure)	Pourcentage (en poids) de vanilline par rapport aux lignines introduites	Pourcentage (en poids) d'acide vanillique par rapport aux lignines introduites
0,5	2,5	0,1
1	3,0	0,1
1,5	3,8	0,2
2	3,4	0,4
2,5	4,3	1
3	3,4	0,8

REVENDEICATIONS

- 1/ - Procédé de traitement de lignines par ozonation en vue de l'obtention sélective d'aldéhydes et/ou d'acides phénoliques, caractérisé en ce que :
- les lignines sont mises en contact avec l'ozone dans un bain de solvant liquide à base de trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane,
 - les aldéhydes et/ou acides phénoliques formés sont ensuite isolés du solvant et des lignines solides résiduelles.
- 2/ - Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que les lignines sont immergées sous forme de poudre dans le bain de trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane, l'ozone étant dissous à saturation dans ledit bain.
- 3/ - Procédé de traitement selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on fait buller un gaz chargé d'ozone dans un bain de trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane contenant les lignines jusqu'à saturation de celui-ci en ozone, et on poursuit le bullage après saturation.
- 4/ - Procédé de traitement selon la revendication 3, caractérisé en ce que le gaz chargé en ozone est amené à diffuser dans le bain de solvant de façon à fournir un débit d'ozone compris entre 10 et 30 milligrammes d'ozone par minute et par litre de solvant.
- 5/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 2, 3 ou 4, caractérisé en ce que l'on immerge dans le bain de solvant une quantité de lignine sensiblement comprise entre 15 et 100 g par litre de solvant.
- 6/ - Procédé de traitement selon les revendications 4 et 5 prises ensemble, caractérisé en ce que les lignines sont laissées en contact avec l'ozone dans le bain de solvant pendant une durée approximativement comprise entre 1 et 3 heures.
- 7/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caractérisé en ce que l'on utilise un bain de solvant liquide dans lequel de l'alcool est mélangé au trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane de façon à assurer une solubilisation des aldéhydes et/ou acides

phénoliques formés, l'isolement de ces composés consistant à effectuer d'abord une filtration du milieu pour séparer les lignines solides résiduelles, puis une distillation pour séparer le trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane, ensuite une purification de la solution alcoolique et une extraction des aldéhydes et/ou acides phénoliques.

8/ - Procédé de traitement selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on utilise un bain de solvant liquide contenant en poids entre 10 % et 25 % d'alcool mélangé au trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane.

9/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que la purification de la solution alcoolique consiste à amener cette solution à percoler à travers un lit de résine basique forte en vue de fixer les aldéhydes et/ou acides phénoliques et à désorber de ladite résine ces composés en amenant une solution acidifiée eau/alcool à percoler à travers ladite résine.

10/ - Procédé de traitement selon la revendication 9, caractérisé en ce que les aldéhydes et/ou acides phénoliques sont extraits de la solution eau/alcool par distillation.

11/ - Procédé de traitement de lignine selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les lignines solides résiduelles sont séparées, lavées à l'eau et récupérées en vue d'une valorisation.

12/ - Procédé de traitement conforme à l'une des revendications 1 à 11, appliqué à des lignines extraites de matières végétales à fibres papetières telles que bois bagasses, pailles.

13/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 12, appliqué à des lignines de type parahydroxybenzaldéhyde et/ou guaïcyl et/ou syringyl, en vue d'obtenir les aldéhydes phénoliques correspondants (parahydroxybenzaldéhyde, vanilline, syringaldéhyde) et/ou les acides phénoliques correspondants (acide parahydroxybenzoïque, acide vanillique, acide syringique).

1 / 2



